# aThis Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

B49

2/9/1 CA SEARCH(R) (Dialog® File 399) (c) 2002 American Chemical Society. All rights reserved.

137311705 **CA**: 137(21)311705n PATENT

Cost-effective method for manufacture of cyclic polyester oligomers and polyesters

Inventor (Author): Honda, Keisuke; Ichikawa, Tomoko; Aoyama, Masatoshi

Location: Japan,

Assignee: Toray Industries, Inc.

Patent: Japan Kokai Tokkyo Koho; JP 2002317041 A2 Date: 20021031

Application: JP 2001120915 (20010419)

Pages: 8 pp. CODEN: JKXXAF Language: Japanese Class: C08G-063/81A

Abstract:

The oligomer-manufg. method includes using recycled solvents contg. .ltoreq.10% unreacted compds. Polyesters having high d.p. are economically manufd. by the method. Thus, linear ethylene glycol-terephthalic acid oligomer was cyclized in the presence of tetraisopropyl titanate in recycled .alpha.-methylnaphthalene contg. 2.5% unreacted compds. to give a cyclic oligomer. 80 parts of which was fed into an extruder with 20 parts PET chip and extruded to give PET having intrinsic viscosity 1.31. (Abstract ordered from CAS)

#### Section:

CA237003 Plastics Manufacture and Processing

**Identifiers:** polyester cyclooligomerization solvent recycling, cyclic PET oligomer manuf solvent recycling

## **Descriptors:**

Polyesters, preparation ...

cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters Polymerization ...

cyclooligomerization; cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters

## **CAS Registry Numbers:**

9022-20-2P 24968-12-5P 25610-17-7P 26062-94-2P cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters

25038-59-9P preparation, cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters

(19)日本国特許庁 (J P)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-317041 (P2002-317041A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(51) Int.CL'

識別配号

FΙ

ターマコード(参考) 4J029

C08G 63/81

C08G 63/81

密査論求 未請求 論求項の數8 OL (全 8 頁)

(21)出蘇番号

特職12001 - 120915( P2001 - 120915)

(71)出額人 000003159

東レ株式会社

平成13年4月19日(2001.4.19) (22)出麗日

京京都中央区日本福室町2丁目2番1号

(72)発明者 本田 金介

静岡県三島市4845香地 東レ株式会社三島

工場内

(72)発明者 市川 智子

静岡県三島市4845書地 東レ株式会社三島

工場內

(72)発明者 青山 雅俊

**曽岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島** 

工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 「親状ポリエステルオリゴマーの製造方法、およびポリエステル製造方法

#### (57)【要約】

【課題】高重合度ポリエステルの製造において、従来公 知の製造方法に比べ、経済性が高められた環状ポリエス テルオリゴマーの製造方法。

【解決手段】ジカルボン酸成分とジオール成分をエステ ル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステルオリゴマー または直鎖状ポリエステルから環状ポリエステルオリゴ マーを製造するに際して、環状ポリエステルオリゴマー を製造する反応給から排出された反応溶媒の少なくとも 一郎を該反応僧に戻して繰り返し使用する際、反応密媒 に含まれる未反応物が10重量%以下であることを特徴 とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【論求項 】】 ジカルボン酸成分とジオール成分をエステ ル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステルオリゴマー または直鎖状ポリエステルから環状ポリエステルオリゴ マーを製造するに除して、環状ポリエステルオリゴマー を製造する反応増から排出された反応溶媒の少なくとも 一部を該反応憎に戻して繰り返し使用する際、反応溶媒 に含まれる未反応物が 1() 重量%以下であることを特徴 とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項2】仕込みモル比(ジオール成分/ジカルボン 10 酸成分)1.0~1.6でジカルボン酸成分とジオール 成分をエステル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステ ルオリゴマーを用いることを特徴とする請求項1記載の 環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【論求項3】ジカルボン酸成分とジオール成分を連続章 台ブロセスでエステル化反応させることを特徴とする詩 求項1または2記載の環状ポリエステルオリゴマーの製 造方法。

【論求項4】直鎖状ポリエステルを用いることを特徴と する詰求項 1 記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造 20 方法。

【論求項5】反応溶媒が、炭素数6以上の化合物である ことを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載の環 状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【論求項8】環状ポリエステルオリゴマーの平均重合度 が2~10であることを特徴とする論求項1~5のいず れか1項記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方

【論求項7】論求項1~6のいずれか1項記載の環状ポ リエステルオリゴマーを環状ポリエステルオリゴマー用 30 触媒と接触せしめて開環重合してポリエステルを製造す

【論求項8】ポリエステルがポリエチレンテレフタレー **▶、ポリプロビレンテレフタレート、ポリブチレンテレ** フタレートまたはこれらの共宜合物であることを特徴と する論求項7記載のポリエステルの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [00001]

【発明の関する技術分野】本発明は、直鎖状ポリエステ ルオリゴマーまたは直鎖状ポリエステル、触媒及び反応 40 溶媒を用いた環状ポリエステルオリゴマーの経済的な製 造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえ に、模様用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の 分野で用いられている。なかでもポリアルキレンテレフ タレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性等に優 れ、好適に使用されている。また、その中でも、例えば 産業資材用途の機権には高い強度が要求されており、ボ リアルキレンテレフタレートを高分子量化することによ 50 なくて済むことが挙げられている。しかし、環状ポリエ

って概准強度を向上させる方法が提案されている。 【0003】一般にポリアルキレンテレフタレートは、 テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキ レングリコールから製造されるが、高分子量のポリマー を製造する商業的なプロセスでは、溶融宣合を行った 後、固相宣合により高重合度化する方法が広く用いられ ている。しかしながら、固相重合により高重合度化する 方法は以下に述べるような最つかの好ましくない特性を 有している。

【()()()4]例えば、固組重台を行うにはポリエステル チップの乾燥工程等の設備上のコストアップが大きく、 また。チップの滞留時間が長いことから、その生産性を 大きく改善することが求められている。

【0005】とのような課題に対して、例えば♥○96 /22319号公報では、溶融状態にある宣台度5~3 5のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、12 0~2 1 0℃で冷却し、ペレット化と同時に結晶化させ るか、または重合度5~35のペレット状の非晶質ポリ エチレンテレフタレートプレポリマーを120~210 ℃に急速に加熱して結晶化させたポリエチレンテレフタ レートプレポリマーを230~240℃で固相重合を行 う方法が提案されている。これにより、溶融互催合工程 を省略して固钼重合を行うことで、設備費の低減を提案 している。 しかし、 ポリエチレンテレフタレートプレポ リマーを高量合度化させるためには、固相重合工程にて かなりの反応時間を有するため、従来の生産性を改善す るには不十分である。

【0008】一方、環状ポリエステルオリゴマーを用い た関環章合反応が注目を集めている。例えば、マクロモ レキューズ (ブルネル、31 (4782)、1998) (Macromolecules(Daniel ). Brunelle, 31(4782), 199 あ)に掲載されている環状ポリエステルオリゴマーの関 環連合に関して、極めて短時間に高重合度化したポリマ ーが得られることを報告している。該報告においては、 ジオールと塩化テレフタロイルを原料に用いて立体障害 のないアミン触媒存在下で揺合させることによって環状 ポリエステルオリゴマーが調製されている。 しかし、ア ミン触媒及び塩化テレフタロイルのような腐食性の酸塩 化物を用いる従来法は、環境面で不利な塩化物を要求す ると共に、副生物のアミン塩の形成に関わって高価な再 循環段階を要求するので好ましくない。

[0007]また、特闘平8-225633号公報に提 祟されている大環状ポリエステルオリゴマーは、低粘度 を示し、徹密な機能性プレフォームに容易に含浸し得る ことから複合材用のマトリクスとして注目されている。 また、大環状ポリエステルオリゴマーは、得られるポリ マーよりもかなり低い温度で溶融し重合することから、 溶融法れ、宣合及び結晶化が等温的に生起し得るので、 熱的なリサイクルに要求される時間、軽費及び工具が少

**本台重共ルモスエリホるならはイーリをセンモビノモア U木 イースをヒッチンココロアリ木 イースをヒッチ** ベリキエリホブしち生おおま オーリをていをべいもと り木 イーフをたりそくりろむたり木 イーフをたりそ ていちエリホるいブれるい用3倍用所もでかな、幼門系 す。よい ージカルボキシレートなどが挙げられる。本 1.41 (2+1x CDD4-2) XX-2 (1-41+

けると単心等類く木小れぐ大声質の等類く木小はぐく ヤキヘロもぐ 、短く氷小たぐ就私試の等短くぐいか 、麺 くといて 、類く本小 たい就香茶の夢如く木小 たい人こ エワジー ・4、 か、 嫌く市人ななぐしをでも、 婚人をて いるい用いのる哲学水でスエリ木のされつ【4100】 いおいて行道である。

、られる智学が寄れ一くたくなくせきへ口もは、人 一二 かりエチレングリコール、木リブロピレングレン ーロリタベリチエジ ブルーロリタベリチトセキヘ ダー ロリグルキンかおホ ノルーホシンセヤ ノルーホシンパロ と 、オーにじせくひゃま 、おうしょれーキジ 、おま 。る

エの子びよは輝く水小れぐき木の苧麺県 「婚者息夫(ぐ キイエンキャー8)-4、炒合刈シャャンの夢ルーヒリ なくりコロアリオ 、ハーヒリセルキングネネ 、ハーヒリ んくりそとサキヘ ゴーロじんくりチェン ブーロじん ていそエリホ ,利等結対応係れた人工の子び上は刻く木 て、如くなれず、如いをていた、麺ぐせいてすしる代数 合意共、よはいれてスエリホのされコ、スま【2100】 05 もつ代十不打いるす名が多姓前野、社会主、よけいいなる

有品度[n]が0、4以上のものとし、0、4未満のもの 図の一个リ本おろれそスエリ本状製造 はな 。るようの **さるす玄奘ターケビリネルぞスエリ木別取され(出名)** るい用されぞんエリ本状態直 おけま 、休(老人) るい 田ダーケビリネルぞスエリ次別総直式はる解けより方式 れたスエのシルー大心と輝く木いたい、おうしと出れむ の 媒の一个とじた小そんユリ北州最の脚系本【8100】 ・・リス よ丁 J 台重共多等 4 影響対抗派 4 代入

する工程が必要としないなめ、経済的に好ましい。よっ 去組まれ刻して下いな神殿、ブまる七些阿以南台面は平 いしまで、おいめかる野多ってたりお小や人エリル外原 、ひなう百ぴよる幼友合金は平の一マセリャルモスエリ \*状的直を作る男でも30点页小小でスエーお合思い到で し、程済的に好ました。一方、仕込みそん比が1、6よ 土庫は対海土さゆらこるなく頭が間部の力更引んそえょ お合即い斉ひより、「されれるそん」いの代表語に歩れた な人代表ホートン 「アゴン」・いし生なさな点域な価格録 **冰与ごるい用ネーケビリセルやスエリ水光駐直るる33圏 Ob** 所るなもの、「~り、「水出小子をお出の代数値へ水小 **ホマト代数ルーキンの紹で行き点页小人そんよのろれー** 「0017」まず、A法としては、ジカルボン牌とジャ 。さすらーケビリホルテスエリ氷状剤直多

> おさざ婦の一マごり卞小テスエリホ状刻大るいブルさ案 、るよう会十不制ふるで善巧多封盗主び及封首對の 消丸体並がい用き合宜財団 おけないはない用きまのきる 鄭谷カ京な面高、合製で行き査媒の小々たエリ水は角質 掛りよ、ブトル、いなを配づるいてし下間を点さいてし 熨い上向の字がなろごるもで型ある ひよ点解のホーヤジ るれる主語フィルは21野工力気の一マセリャルぞんエリホ 状態 おてし阿戈教奇古灵立要あつひなるであ合きーマ

たりたれぞスエリ次状駅 ,ののよるきつおうごる野き一

マリ本川遺台宣高でよいろころい用ネーケビリネルぞん

を用呼ままの予き赖奇点気点面高い耕岡と建土 、約75米 さる野子ーマンリホルモスエリ本状節でよコムごるす合 宣領された人工リ北州駐直 、〇のよるよう呼音文面対影 ろれる ゴ・リな・リフ・リ用多物川副類の針食調なで よの 木ト ロセヒリモ引動心反動無くミての破企来払、しかし、る **ホブのよるなしサ次型プリ合意領タルぞたエリ地別額** 直フトよいよごるサミ競技と製錬合直到で反時的群市は なま含习的資業さ水と素値されてスエリルの状態直、対 (1000] はいってして、おいはお見、おうしを超く水水木 01 型い時公子60362-9年間時、、北本【8000】

[0100] ・さいてれる仏水はよこる街場内前針まれた スエリル取合意高、さべ最背なでもの話士【8000】

、る本つのよるで規数き出さ数域の一 マヒリオルモスエリ水状節な硝칭野 , > 貞封玄主 , ブリ 前領主点次さわは3次合の一个ヒリネルモ人エリル対示 の話土本的目の明系本【題覧さをふぐよし光氣水明系】

れる加載しよ习出す査媒の一マとしてみそれより批批 京さする遊替多ろろるなで下以於豊重() [ 休砂式灵未る 作業舎以欺否改反 、別るを用事し返じ最てし興い許力反 で武場ターマビリネルテスエリ本状譚 、アンダコるで玄 はターケビリネルぞスエリ次出罪さべれぞスエリ次別題 直おいまーマセリ卡ルテスエリ本状態直がれる事から多 あえがみをスエ多名かルートじょ名か越くホルセン まり 的目の即義本より延確【資子の必よるを免験多理報】 [[100]

であって、 繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用 ーケリやられち如合さべ有数種対象派人やたエのきねぶ まれートンび兵、お耶話出版派れぞんエの多おが主題く ホルないおルモスエリホの形異本【趣法の放実の形案】 [0015]

会表館Cホルカマン会表ルーキマ 、お>し生がひよ 、プ の エセホ 、H‐ コペキホルカン くしゃ マー・シュ キエリホ ノーンセクンチベンチメジベンツキヘロもぐ リホ・イーリをとしそくしそとり木 ノーしをてしそく マンログじ木 ノーンをていそくいチェリオおえ円 より いつは利見ブレム水でスエリ水なでえのコ【6100】  の仕込みモル比が1.1~1.5となる範囲であり、さ らに好ましくは1.25~1.40となる範囲である。 【0018】本発明の目的において、経済的に環状ポリ エステルオリゴマーを製造するためには、ジカルボン酸 とジオールとのエステル化反応を行う際のジオール成分 /ジカルボン酸成分の仕込みモル比が 1.0~1.6と なる範囲において、連続重合プロセスにおけるエステル 化反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマー を用いることが好ましい。ここで、連続重合プロセスと は、従来公知のエステル化反応格、予備宣合格及び最終 10 宣合語の3 檜以上からなるものであり、本発明におけ る。連続宣台プロセスにおけるエステル化反応が終了し た時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いるとは、 エステル化反応が実質的に終了するエステル化反応機を 経由したものでも良く、その後の予備重合檜を経由した ものでもよい。とこで、予備重合格における重備合反応 の方法は、従来公知のいずれの方法を適用しても良く、 例えば、反応物を昇温するとともに減圧して脱離してく るジオール成分及びその他の副生物等を除去しながら所 走の重台度まで高める方法や、反応系を減圧にする代わ 20 い。また、チタン化台物を主たる金属元素とするキレー りに不活性ガスを吹き込み、重合度を高める方法等を選 用することができる。

【0019】また、ジカルボン酸とジオールとのエステ ル化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の 仕込みモル比が 1.0~1.6となる範囲において、連 統重合プロセスにおけるエステル化反応が終了した時点 の直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は2~3 0であることが好ましく、より好ましくは2~10であ り、さちに好ましくは2.5~4.0である。よって、 好ましい直鎖状ポリエステルオリゴマーを得るために は、連続宣台プロセスにおけるエステル化反応律を採由 したものを用いることがより好ましい。かかる連続重合 プロセスに関しては、従来既知の溶融重縮合工程を行う 連続重合装置において、エステル化反応槽と予備重合槽 との間の反応物移液配管に分岐管を設置しておき、ギア ポンプ等にて移波量を制御する方法をとっても良く、ま た、環状ポリエステルオリゴマーの製造に関するプロセ スのための連続重合プロセスにおいてエステル化反応を 行っても良い。

【0020】本発明では、環状ポリエステルオリゴマー 40 を合成開始までの任意の時点で反応系へ従来公知の祖々 のエステル化触媒を添加せしめることで、さらにエステ ル化反応の反応速度を向上させ、より経済的に反応を進 行せしめることができるが、エステル化触媒を添加せず にエステル化反応を行っても、従来公知の環状ポリエス テルオリゴマーの製造方法に比べ経済的に使れているた め、特に限定されない。具体的なエステル化粧媒の化台 物としては、エステル化触媒能を有することが知られて いるスズ化合物及び/またはチタン化合物が好ましい。 なお、環状ポリエステルオリゴマーを合成開始までの任 50 造に用いられる反応溶媒及び環化験媒に関して、例え

意の時点とは、ジカルボン酸とジオールのスラリー調製 時及びエステル化反応工程における任意の時点を指す。 【0021】スズ化台物としては、ジブチルスズオキシ ド、塩化第一スズ、オクチル酸スズ、ラウリル酸スズ、 モノブチルヒドロキシスズオキシド等が挙げられる。こ れらスズ化合物には、複数のスズ化合物分子が会合した。 り、若干の変化を伴ってオリゴマー化したものも含むこ とができる。

[0022]また、チタン化合物としては、テトラブチ ルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ スチアリルチタネート、シュウ酸チタニルカリウム、シ ュウ酸チタニルリチウム等が挙げられる。 特にその中で も、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物及 びチタン化台物を主たる金属元素とするキレート創合有 化合物が好ましい。 ここで、チタン化合物を主たる金属 元素とする複合酸化物とは、例えばチタンアルコキシド 化合物と、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、ゲル マニウム等のアルコキシド化合物から配位化学ゾル・ゲ ル法により製造されるが、特に限定されるものではな ト剤含有化合物とは、例えばエチレンジアミン4酢酸、 ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ジエチレントリアミン 5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、クエン酸、マ レイン散またはこれらの混合物等のキレート剤を含有す るチタン化合物であるが、特に限定されるものではな

【0023】なお、エステル化触媒の添加量は、得られ るポリマーに対して金属重量で、0.0001重量%~ 0. 2 重量%であることが、エステル化反応の反応速度 30 及び最終的に得られるポリマーの色調の点から好まし く。()。() () () 5 重量%~()。 1 重量%であることがさ

【0024】一方、B法としては、直鎖状ポリエステル を従来公知の方法により製造しても良く、また回収ポリ エステルを用いても良い。

【0025】本発明において、上記直鎖状ポリエステル オリゴマーまたは直鎖状ポリエステルを用いれば、環状 ボリエステルオリゴマーの製造方法に関しては、従来公 知の方法にて行っても良いが、環状ポリエステルオリゴ マーを製造する反応槍から排出された反応溶媒の少なく とも一部を放反応槽に戻して繰り返し使用する必要があ る。この際、反応溶媒に含まれる未反応物が10重量% 以下であることが環状ポリエステルオリゴマーの収率及 び経済性の点から必要である。 より好ましくは5 重量% 以下であり、さらに好ましくは3重型%以下である。な 8、反応治域に含まれる未反応物とは、原料であるジカ ルボン酸成分、ジオール成分及びそれらの副生物や、直 鎖状ポリエステルオリゴマーを指す。

【0026】ことで、環状ポリエステルオリゴマーの製

あつさ~21/2しまがけよ、2しま中心よころもつり 1 0 目がぞイーキャモンキにいてモーテからよのイーネルギ ~3均労合意料平の~~とした小ぞんエリ本分詞かける 料、パキ、るいプ人合きーケビリャルぞスエリ米別雑造 9、野鬼しくはちが以下、さちに辞ましくは2外以下の はブス合きーケビリャルそスエリ本出館直の下以200 【お一个といれ水やスエリ本知野される野,コさち。よ が上の検点。さらに好ましくは80%以上の検底であ あるが、多くの場合60%以上の利益、好ましくは70 **ブ幹耐い的資実、おーケビリャルモスエリホ状罰されち** 【0030】本発明において、A法またはB法から製造

**ふーマごじも小そスエリホ出駅コルモスエリ本状的直**む **ゴキーマヒリヤルぞスエリ妆別駐車 、ゴキ【1600】** .6

よりなよ!別時心向おいようひ合

プン当六のは公来がわれなしも無難と機動用ーケビリト し関い音集の小やスエリホるよい合意影開ぶり用きーマ たりすみそスエリ本状ੜ ,プいは33即兵本【SEOO】

一キをそび気付合引入人慰育の針合さいプれ名は結功線 報 第5214158号公報及び第52316192号公 。いなれる重期32計、>臭もファ計

よいなれち主別37計 , 2点よブい用ブしら散域用ーマセ **リヤルモスエリ地別罰多耐合引えマスコゼ互耐合引くま** キンてるいすれち結結34 ((0005 ,()e2(5)5E ,AuoY .H r P. 33 (3284), 2000) (Nacromolecules() ーE) スーエキリチロセケ、パま いり点とてい用ブリ **よ難納用ーマとしたれてスエリ本状類多數量ごをそ対距 Of** #-1-##+K%P0[2.2.2]#9#>OK)# キャリイーア ,る ,らールキャーカー (セキイケー!) - 「おかまーーキをも(くつコロケーを、「ールキャン ロバンー1, 3ージオキシチキキート、ピス(2, 2-とれそんとって 、2~(ルチヒー!)~と 、るいフルち 実践プン紹介としてもののでは、ショウン・4周末 ブリろ数無用ーケビリセルそスエリ本分詞ふれそスエイ

**宣章Ⅰ以宣山沿、力ま。るさゆもこるすで力れる影は一** マリホリ辺があ合重 、いうたなみ全変不必合意原因、果 訪の子、いんかのよるで計夫語一却知知、よるで五符か 所呼下なくものコ、めぶるよう社会思うし状い状的不の 封箍る朝み合き砂水県の多び兵績く木丸なコび並む合刈 ルオリゴマー中に含まれる不純物、特に木、ヒドロキシ それエリ本状類、お謝娘のさける、合むいなむりも終置 直1000・0は重成時よりは実行いるられることもで ※貴重も、0~%量直100、0、2しまやる心点の丸の4、4、3から別されら野、パキ、い見よびから出所きが点 ゴるペラが豊富!~秋貴章!000 0 う豊富嗣会す し状コーマヒリネルをスエリ次分詞よい用 、打造試剤の 数量用ーマビリネルモスエリ次状态 , ゴキ【4600】

わは30合意原間の一マヒリヤルモスエリ水状質、さゆら の

ゴるなる暗一の芸訓末ーマリ市体数量、合即にもでえる

の等くセキヘ 、J 強盗い計出市内国フィッ族 、 売ぶした紙 多数許力灵 、7 海光に射去斜製浴を炒力灵される得 、 > J 生和体間部 S ~ 8 .りお間神留祭代平の計点豆雄 。C 行き知合いよりスサロで合直駐島却がまたサロで合意 先年67、,>真均中4月至數數分類仍及數許因因の話土 , J 甄妥い計為東の教合一ケビリャルぞえエリ本計劃を 株式京小な古典され法日本が生出A 、お丁し間31出さ 直端の一マヒリネルモスエリ水状節 , 31ま【8200】 1重重%~1重重%もなるととがさらに好ましい。 ・0 、> 3 生材さゆ点の封着到び及東直方式の面页小原 、冰よづるもつ米屋童2~米屋童10.0.7百量資金 プリセンーマヒリネルモスエリ米状気さき放主 、お里瓜 く、特に限金されるものではない。また、環化触媒の容 見わけい用多等イーネをテンキに小ヤミイモおぶまび点 。い見なけい、1用き数合 気のされきひ気砕合力流水力炎なぐもの等くたそせキへ ,リニェヒルモーモリ ,リニェヒルモーセン ,リニェヒ ナルキトセーカ 、2 、としたヒナルキトセーア 、1 、と 1 8 C + 11 + K C - 4 ' 1 ' C 1 8 C + 11 + K - 2 ' C

リセセナルキト- 1、おい的村具、じるつ時合力の土以

○「娥荒境、お〉しま行いるちょいしま刊がもごるめで

教合力の土以る技権数 、るゆちつるいプリをコ土向の率

かなしごろん フ 配送る い 1 点 終の ルーヤン されち 土傷 ブ

いは31型工為気の一マとりちれもたえとり水状類 , おブし

「0007」よって、本条明にて用いられる反応信仰はと

ルキセミイをおふまび兵 ,砂合小スス料まプしる拠値小

京、子が台川流水川州なぐよの参小ニェビルモーモバは

ゴキーダン、一イルヤブしる総合(立灵、北)ア肼公母66

8 3 2 2 - 8 平関寺、3 末、よいブし告辞ふっことの用

ダイーホセキルソロアントモイチプレム組制が到す きて

**リセヒナルキト- | ブリム製剤加速、対ブウは3出た効** 

合の一个とり木小やスエリ本別歌るいブパミ辞群以(の

67) (PolymerLetters(F. Lynn Hamb, 5(1057), 196

61 (LSO1) 5 'KCV) X-87-46年 計

・さことを提案している。

い計点反抗、しいか、よと用刺し返り殺了し無い的力反 対プレント以必量重り 1 多砂カ戸未るけま合い中数谷立 使用するか、または、精留塔を経由することにより終反 し趾で報ブリ気は背点気軽率率のチお合即さんウエ以終 宣軍0 1 心性の反示されま合い中勤的力反抗は1数的力反 ふれち去解、マンコ、るちではちこる割まーマとし下い そんエリホ状節 、ブランるす麟Rる他砂台川流水小炭の 等くせキヘ ,アムコるで由勤き類以郷大家社前・副代心 灵る作業合い中観高、アムコるで成型き物合り煮水小規

4.1用き製剤の可以は新聞の外に対象の可以の可能はある。

い見きア

る成長反応を阻害するため、 重合度の低いポリマーが得 ちれたりする.

【0035】本発明において、環状ポリエステルオリゴ マーと環状ポリエステルオリゴマー用触媒との接触に関 しては、160~320℃の範囲内の温度で行えば良 く、環状ポリエステルオリゴマーの溶解性を高めるた め、溶融状態にある熱可塑性ポリマーと混合し、重合を 行っても良い。熱可愛性ポリマーとしては、付加重合系 である水りエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニ ル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、 ポリメタクリル酸メチル等、重縮台系であるポリアミ ド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレン オキシド等、重付加系であるポリウレタン等、開環重合 系であるポリアセタール等があり、その中でもポリエス テルが好ましい。特にその中でも汎用的に用いられてい るポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフ タレート、ポリプチレンテレフタレート、または主とし てポリエチレンチレフタレート、ポリプロピレンチレフ タレート、ポリブチレンテレフタレートからなるポリエ ステル共宣台体が好ましい。

【0036】また、環状ポリエステルオリゴマーと溶融 状態にある熱可塑性ポリマーとを混合する場合、連続重 台プロセスにおける予備重合檜または最終宣合槍を採由 したポリマーに対して、該反応権と関環重合反応権の関 の反応物移液配管に静的混合装置を設置しておき、抜装 昼の直前に分岐管を通じて環状ポリエステルオリゴマー を供給する等の方法をとっても良い。また、連続重合プ ロセスにおける最終重合権を経由しチップ化した熱可塑 性ポリマーまたは既存のチップ化した熱可塑性ポリマー と環状ポリエステルオリゴマーを押出標にて溶融混合し 30 ても良い。ここで、押出機は特に限定されるものではな いが、従来公知のものとして、1軸型温練機、2軸型混 練権、ベント付き混練装等が挙げられる。

【1)037】本発明において、環状ポリエステルオリゴ マーと溶融伏勢にある熱可塑性ポリマーとを混合する場 台、得られたポリエステルの固有粘度は0、65以上で あることが好ましく、より好ましくは0.70以上の高 益合度ポリエステルである。

【0038】また、本発明において、耐熱性の向上や色 に対して任意の時点で、従来公知のリン化合物やコバル 上化合物を添加しても良い。また、本発明において、必 要に応じて公知の化合物。例えば鈍消しのための無機粒 子,酸化防止剂,断热材,带气防止剂,紫外摄吸収剂等 を添加、含有しても良い。

【0039】上記したように、本発明は、環状ポリエス テルオリゴマーを製造する反応檜から排出された反応落 雄の少なくとも一部を該反応槽に戻して繰り返し使用す る際、反応裕線に含まれる未反応物を10章量外以下に して環状ポリエステルオリゴマーを製造することで、従 50 ポリエチレンテレフタレートの固有粘度は1.31であ

来公知の固相重合プロセスや開環重合プロセスよりも経 済的に高量合度ポリエステルを得ることが可能となる。 [0040]

10

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明 する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で割 定した。

- (1) ポリマーの固有粘度〔ヵ〕 オルソクロロフェノールを溶媒として25°Cで測定し
- (2) 反応溶媒中の未反応物の定量 液体クロマトグラフにおいて、予め同定した各重合度の 低重合体ピーク面積の比率(UV吸収基準:%)から其 出した。
- (3) 環状ポリエステルオリゴマーの純度及び平均重合 液体クロマトグラフにおいて、予め同定した各重合度の 低量合体ピーク面積の比率 (UV吸収益準:%) から耳 出した。

#### 【0041】実施例1

- 20 主として第1エステル化反応格、第2エステル化反応格 及び重縮合反応後の3つの反応倍からなる連続重合装置 において、予めテレフタル酸16.6重量部とエチレン グリコール8、2盒量部を撹拌、調製したスラリーを2 3.8章世部/時の供給速度で第1エステル化反応槽に 供給した。第1エステル化反応槽での平均滞留時間は3 時間50分、反応温度250℃、反応圧力1.013× 10'Paであり、得られる反応物の平均重合度は3. 0であった。この直鎖状ポリエステルオリゴマーを製造 する工程を工程しとする。
- 【0042】この反応物を連続的に抜き出し、環状ポリ エステルオリゴマー合成の反応槽に送渡した。この反応 檜では、反応溶媒として未反応物が2.5重量外含有さ れている回収αーメチルナフタレンを、触媒としてテト ライソプロピルチタネートを用いた。該反応枠の平均滞 留時間は50分であった。得られた反応物を溶媒除去槽 に送波し、α-メチルナフタレンを除去した後、続いて 固体折出槽に透波し、ヘキサンを添加することで、溶媒 中に含まれる反応物を析出させた。得られた混合物を、 造心分離・流動床式乾燥機を経由するととで、ヘキサン 調の改芸を目的として、最終的に得られるポリエステル 40 から分離し、環状ポリエステルオリゴマーを得た。この 版状ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程2と する。なお、反応溶媒として用いたαーメチルナフタレ ンを回収し、反応格に戻した。

【0043】さらに、この反応物を連続的に抜き出し、 別途設造したポリエチレンテレフタレートチップを混合 比がオリゴマー/ポリマー=80/20となるように2 輪押出機に供給した。なお、2輪押出機に、開環重合験 雄としてテトライソプロビルチタネートを添加した。 こ の2軸押出級の平均滞留時間は10分であり、得られた

11 った。この閉環重台によりポリエステルを製造する工程 を工程3とする。

【0044】工程2以降に要した平均滞留時間は1時間 であり、経済的に高重合度のポリエステルを製造するこ とができた。

#### 【0045】実地例2

実施例1中の工程1における直鎖状ポリエステルオリゴ マー合成のかわりに、ポリエチレンテレフタレートを原 料として、環状ポリエステルオリゴマー台成を行った。 工程2おける反応裕城として、未反応物が3.9重章% 10 含有されているm-テルフェニルを用い、工程3におけ るオリゴマー/ポリマー混合比、ポリマー及び触媒の程 類を変更する以外は実施例 ] と同様にしてポリマーを重 台した。

【0046】得られたポリマーの固有粘度は1.01、 工程2以降に要した平均滞留時間は1時間50分であ り、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することが できた。

[0047]実施例3

出発原料としてポリブチレンテレフタレートを用い、反 20

応溶媒、触媒等を変更する以外は実施例』と同様にして ボリマーを宜合した。

【0048】得られたポリマーの固有粘度は1.12、 工程2以降に要した平均滞留時間は2時間であり、経済 性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。 【0049】実施例4

出発原料としてプロピレングリコール及びテレフタル酸 を用い、反応溶媒、触媒等を変更する以外は実施例1と 同様にしてポリマーを重合した。

【0050】得られたポリマーの固有粘度は1.05、 工程2以降に要した平均滞留時間は1時間10分であ り、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することが できた。

【0051】比較例

本発明外の未反応物を含有した反応溶媒を用いて環状オ リゴマー台成を行ったため、最終的に得られるポリマー の重合度は低いものとなった。

[0052]

【表1】

14

13

			11490年	末箱例2	夹布用3	実施例4	比較知	
IM 1	反此	<b>以外(ジャル/ジカルドン</b>	4-ci .K441	8° 9154×777	CAKAH JA J	<b>4-c6</b> .	9-ch_6/451	_
(母母大	##	政史九江4"红北山	/31796世	1-16	₹-÷	/71/7/原	/FU790E	
197 7-台成		仕込みむれ	1. 33	ı	ı	1. 35	0 × .	_
大大江 江		施保。(田重X)	なな	ŀ	1	TBT	2 2	
XTAM)		医使动物软件	3:50	ı	1	4:30	4:10	
		(4):4) プロセス形式	建铁单合	ı	\$	n' 对集合	パゲー語	
工程2	RE	**************************************	G-558979V2	4-166-0	SAFERRET-D	#21/1/F-#	4-1646-0	
(現状打), 4	#	有疑。" 标艺美国家园	TPT 0:50	TPT 1:30	MBO 1:50	TPT 1:00	MB0 2:30	
<b>}</b>		(本:本)	•					- ,
	対応部の	反応路場中の未反応物 (重量X)	2. 5	3. 9	6.5	5. 5	2 1	
	据 被 株 株 株 株	現状打げや・航費(監量的 環状打げや平均置合度	9 8 3. 0	4. S	96 S. 9	90 2. 6	4 0 2. 3	
H 88	双环	497 1-14 91-比	80/20	70/30	09/09	30/10	60/40	_
の観察団ン	#	(\$' )T-#E)	다 다 다 다	PBT KBO	727 777	797 797	MBO	
A(元)		平均等回時因 (48:分)	0:10	0:20	0:10	0:10	0:30	
	*17	ポリマーの固有粘度	1.31	1.01	1. 12	1.05	0. 64	
工程 2 以降傅留時間合計 (時:分)	国の国	合計 (時:分)	1:00	1:50	2:00	1:10	3:00	
*184 : TE	3.T=±	* 1 MM : TBT=#37 5691-1. MBO=87 5081 04527 4511. TPT=#3507 00" #334-1.	UT foel' 045Z	C#9F. TP	T=jłjny u	*H34-1.		1

【0053】 \*製造方法により、従来公知の製造方法に比べ、より経済 【発明の効果】本発明の環状ポリエステルオリゴマーの\* 的に高重台度ポリエステルを得ることが可能となる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 43029 AA03 AB04 AC01 AC02 AC04 BA02 BA03 BA04 BA05 BA08 BA09 BA10 BC07 BF09 BF25 CA02 CA06 CB05 CB06 CB10 CC05 CD00 JB023 JB043 JF251 JF371 KE03 KE07 LA02 LA05